

# 論文内容の要旨

## 論文題目

# Stability and Redox Reactivity of Gas-phase Cerium Oxide Clusters

(気相セリウム酸化物クラスターの安定性と酸化還元反応性)

氏名 永田 利明

### 1. 緒言

不均一触媒は触媒の回収・再利用が容易なことから広く研究されている。その最も重要な応用の 1 つに自動車の排ガス浄化触媒が挙げられる。これは排ガス中の有害成分である一酸化炭素、窒素酸化物、炭化水素をより無害な二酸化炭素、窒素、水に変換する触媒で、三元触媒と呼ばれる。このような触媒に用いられる代表的な物質にセリウム酸化物がある。セリウム酸化物は周囲の化学環境に応じて酸素を保持・放出する性質(酸素保持能力)を持つことから酸化還元反応を触媒することができる。セリウム酸化物が関与する酸化還元反応について知見を深めることは、より高性能で環境負荷の低い触媒を開発する上で重要である。

不均一触媒のモデル系として金属や金属酸化物の気相クラスターが研究されている。クラスターとは原子が数個から数十個ないしは数百個程度集まった集合体で、様々な形態のものが知られている。気相中のクラスター、すなわち気相クラスターにおいては分子や原子レベルの化学反応を観測することができる。本論文では、触媒として重要な位置を占めるセリウム酸化物の気相クラスターに着目し、その安定性と酸化還元反応性を明らかにする。

### 2. 気相セリウム酸化物クラスターの安定な化学組成と一酸化炭素との反応性 \*1

第 2 章では飛行時間型質量分析法(TOF-MS)とクラスター加熱実験によりセリウム酸化物クラスター  $Ce_nO_{2n+x}^+$  ( $n=2-9, x=-1-2$ ) の安定性と CO との反応性を調べた。クラスターは  $CeO_2$  ロッドを酸素ドーブしたヘリウムキャリアガス中でレーザー蒸発することで生成した(図 1)。

セリウム酸化物クラスターの加熱実験(573 K)から、 $Ce_nO_{2n-1}^+$ 、 $Ce_nO_{2n}^+$  が熱的に安定な組成であるとわかった。これらの安定組成ではセリウム原子は+4 価、酸素原子は-2 価の価数を取っていると考えられる。温度を変化させながら測定した各クラスターの強度変化を図 2 に示す。各温度でのクラスターの増減から、次

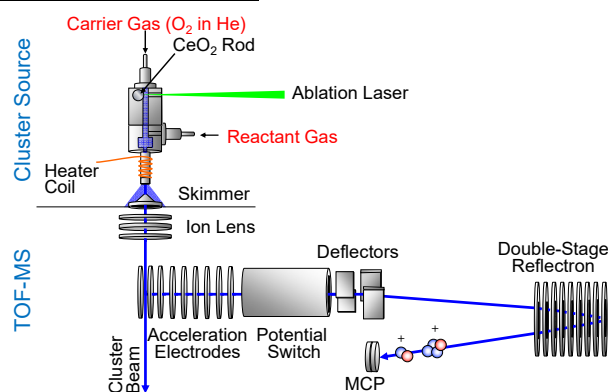
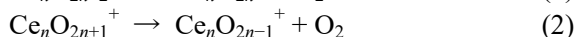
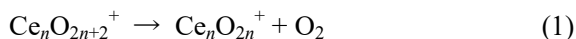


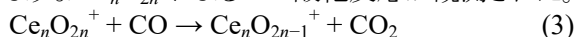
図 1. 実験装置の模式図.

式のように、加熱により酸素過剰な  $Ce_nO_{2n+1}^+$ ;  $Ce_nO_{2n+2}^+$  から余剰な酸素原子が  $O_2$  分子の形で放出されたと考えられる。



温度変化による分子の脱離過程を観測するこのような測定は、表面科学における昇温脱離法(TPD)に相当し、本論文では気相 TPD と呼称する。この結果から、酸素過剰なセリウム酸化物クラスターは安定組成である  $Ce_nO_{2n-1}^+$ ,  $Ce_nO_{2n}^+$  に余剰分の酸素が弱く結合した描像で理解できる。温度依存性をアレニウスの式に当てはめて解析することで、 $O_2$  脱離に必要な活性化エネルギーはクラスターにより 0.2–0.5 eV 程度と見積もられた。

セリウム酸化物クラスターを CO と反応させたところ、次式のような  $Ce_nO_{2n}^+$  による CO 酸化反応が観測された。



CO 酸化反応の速度定数は  $10^{-12}$ – $10^{-16}$   $cm^3 s^{-1}$  のオーダーにあった。また CO との反応性には強いサイズ依存性があり、特に  $n = 5$  にあたる  $Ce_5O_{10}^+$  では他のサイズのクラスターに比べて数桁高い速度定数を示した(図 3)。 $Ce_nO_{2n}^+$  の反応活性サイト(oxygen centered radical)は  $n = 1$ – $5$  で類似した構造が提案されている。

### 3. 酸素不足な気相セリウム酸化物クラスターの気体小分子との反応性 \*2

第 3 章では酸素不足なセリウム酸化物クラスター  $Ce_nO_m^+$  ( $n = 2$ – $10$ ,  $m \leq 2n$ ) の気体小分子との反応性を調べた。クラスターは酸素を含まないヘリウムキャリアガス中で  $CeO_2$  ロッドをレーザー蒸発することで得られた。この酸素不足セリウム酸化物クラスターに CO,  $CO_2$ , NO,  $N_2O$ ,  $O_2$  を反応させると、これらの分子から酸素原子を奪う反応が観測された(図 4)。酸素原子が気体小分子からクラスターへと移動する反応は、クラスターの酸素親和力の強さで説明することができる。すなわち、これらの酸素不足セリウム酸化物クラスターは他の分子から酸素原子を引き抜くのに十分な大きさの酸素親和力を持っているといえる。

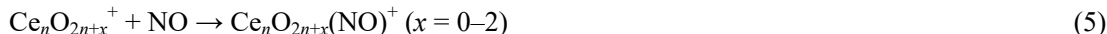
また、前章と同様の手法で作成した化学量論組成のセリウム酸化物クラスター  $Ce_nO_{2n}^+$  から酸素不足なクラスターを得るのを試みた。前章より更に高温(>800 K)での気相 TPD 測定から、 $Ce_nO_{2n}^+$  から  $O_2$  が脱離し、次式の通り酸素不足な  $Ce_nO_{2n-2}^+$  が生成する過程が観測された。



$O_2$  脱離による  $Ce_nO_{2n-2}^+$  生成の温度と活性化エネルギーにはサイズ依存性が認められた(図 5)。

### 4. 気相セリウム酸化物クラスターによる一酸化窒素の酸化反応 \*3

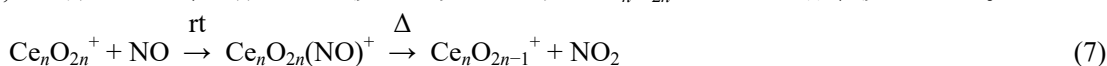
第 4 章ではセリウム酸化物クラスター  $Ce_nO_{2n+x}^+$  ( $n = 2$ – $9$ ,  $x = -1$ – $2$ ) と NO との反応性を調べた。対象となるクラスターは第 2 章と同様の手法で気相中に生成した。化学量論組成もしくは酸素過剰なクラスター( $x = 0$ – $2$ )について、室温で次式のような NO 付着反応が見られた。



NO 付着クラスターを加熱すると、600–900 K において  $Ce_nO_{2n}(NO)^+$  から  $NO_2$  が脱離するのが観測された(図 6)。



式 5, 6 を合わせると、全体としての反応は次式のような  $Ce_nO_{2n}^+$  による NO 酸化反応となる。



このように、 $Ce_nO_{2n}^+$  による NO 酸化反応を NO 吸着過程と  $NO_2$  脱離過程に分けて観測した。このような反応は Langmuir–Hinshelwood 型の反応様式と考えられる。NO 酸化反応が最後まで進行するために加熱を必要とした実験結果は、反応中間体にあたる  $Ce_nO_{2n}(NO)^+$  から最終生成物の  $Ce_nO_{2n-1}^+ + NO_2$  に至るまでの間に活性化障壁が存在することを示唆している。 $Ce_nO_{2n}^+$  による NO 酸化反応は衝突誘起解離法による報告があるが、本研究では熱的条件下で反応を行うことで、既報では見られなかった反応中間体を捉え、生成物の脱離過程を観測することができた。

$Ce_nO_{2n}^+$  による NO 酸化反応の機構を詳しく調べるために、 $Ce_nO_{2n-1}^+$  に  $NO_2$  を付着させて生成した

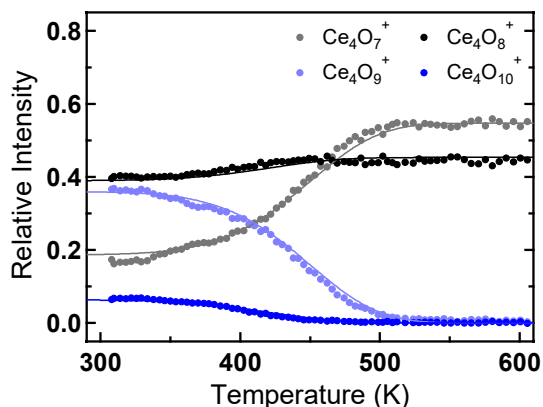


図 2. 加熱による  $Ce_4O_{9,10}^+$  からの  $O_2$  脱離過程.

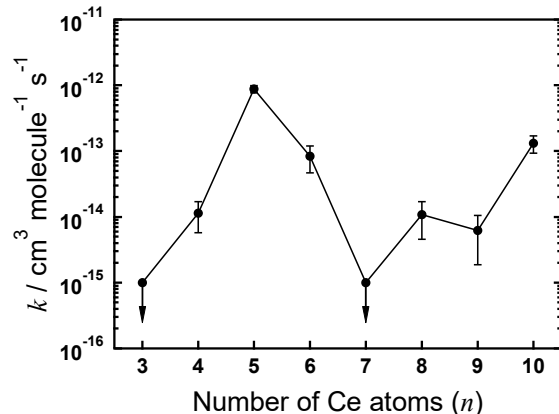
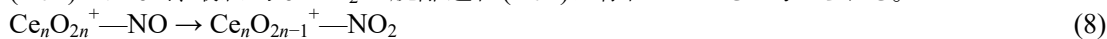


図 3.  $Ce_nO_{2n}^+$  による CO 酸化反応の速度定数.

$Ce_nO_{2n-1}(NO_2)^+$ について気相 TPD 測定を行った。その結果、 $Ce_nO_{2n-1}(NO_2)^+$ は  $Ce_nO_{2n}(NO)^+$ とほぼ同一の熱挙動を示した。これより、NO 酸化反応における主要な活性化障壁は、反応中間体において酸素原子が移動する過程(式 8)ではなく、最終的な  $NO_2$  の脱離過程(式 9)に存在していると考えられる。



この結果から想定される NO 酸化反応のエネルギーダイアグラムを図 7 に示す。

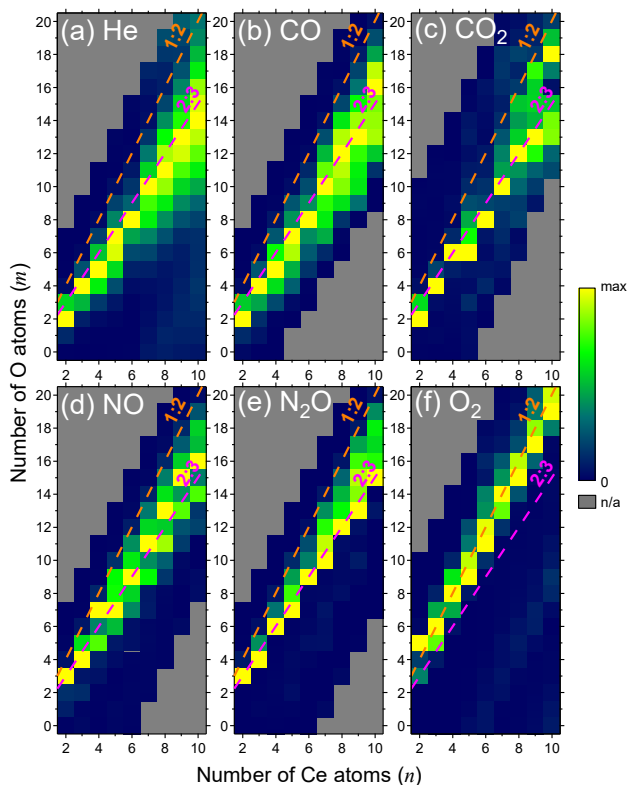


図 4. 酸素不足なセリウム酸化物クラスターと気体小分子との反応。(a) 反応前, (b-f) 反応後のクラスター組成分布。

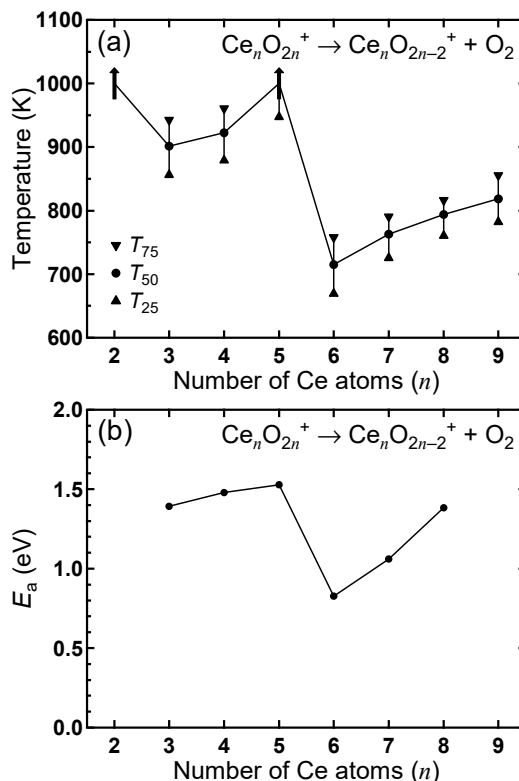


図 5. 加熱による  $Ce_nO_{2n}^+$  からの  $O_2$  脱離過程の (a) 温度, (b) 活性化エネルギー。

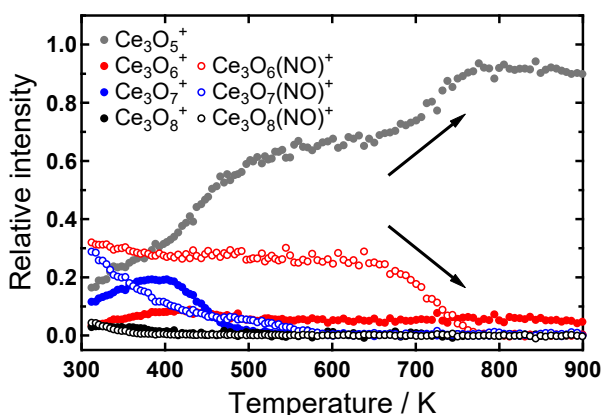


図 6.  $Ce_3O_6(NO)^+$  からの  $NO_2$  脱離過程。

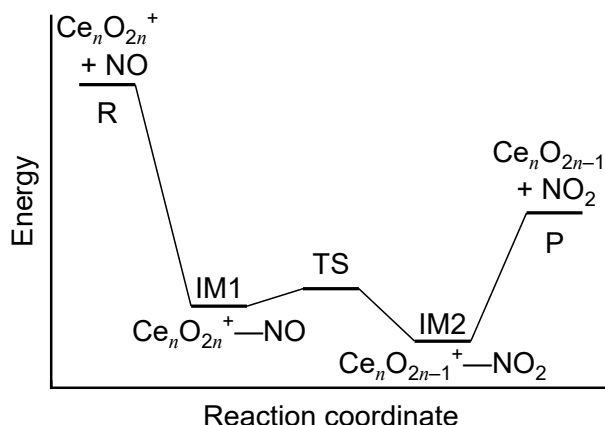


図 7. NO 酸化反応のエネルギーダイアグラム。

## 5. まとめと展望

本論文では気相セリウム酸化物クラスターの安定性と酸化還元反応性について研究を行った。酸素過剰または化学量論組成のセリウム酸化物クラスターは加熱により酸素を失い、酸素不足なセリウム酸化物クラスターは他の分子から酸素を引き抜くということがわかった。このことから、セリウム酸化物における酸素保持能力はクラスターにおいても働いているといえる。また、セリウム酸化物クラスターの酸化還元反応について詳しい過程を調べた。今後の展開としては、セリウム酸化物が担持触媒の担体に用いられることに関連し、セリウム酸化物に貴金属元素を組み合わせたクラスターの研究が考えられる。

- \*1 Reproduced with permission from T. Nagata et al., *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1813–1819.  
Copyright 2015 American Chemical Society.
- \*2 Reproduced in part with permission from T. Nagata et al., *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 5545–5552.  
Copyright 2015 American Chemical Society.
- \*3 Reproduced with permission from T. Nagata et al., *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 10255–10263.  
Copyright 2015 American Chemical Society.